

Etude du comportement paramagnétique des actinides (IV) (Th, U, Np et Pu) en solution en présence de ligands

M.-C. Illy, L. Guerin, G. Saint-Louis, L. Berthon, P. Moisy, C. Berthon

► To cite this version:

M.-C. Illy, L. Guerin, G. Saint-Louis, L. Berthon, P. Moisy, et al.. Etude du comportement paramagnétique des actinides (IV) (Th, U, Np et Pu) en solution en présence de ligands. JECRRC2018 - 1ères Journées d'Etude de la Chimie sous Rayonnement et de la Radiochimie, May 2018, Strasbourg, France. cea-02339287

HAL Id: cea-02339287

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02339287>

Submitted on 14 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude du comportement paramagnétique des actinides (IV) (Th, U, Np et Pu) en solution en présence de ligands

Marie-Claire Illy, Laetitia Guérin, Georges Saint-Louis, Laurence Berthon,
Philippe Moisy, Claude Berthon.

CEA, Nuclear Energy Division, Research Department on Mining and Fuel Recycling Processes, SPDS –
F-30207 Bagnols sur Cèze, France

Courriel : marie-claire.illy@cea.fr

Type de présentation : ORALE

Numéro de la thématique : Thématique 3

Résumé

La spectroscopie RMN est une technique capable de fournir des informations structurales sur des complexes métalliques en solution. Elle peut être appliquée à l'analyse de petites molécules en chimie organique, de protéines (macros molécules) en biologie mais aussi en chimie nucléaire avec la nucléarisation des spectromètres [1]. La présence d'un Actinide (An), avec des électrons 5*f* non appariés, génère une modification du spectre RMN (un élargissement et/ou une variation du déplacement chimique des pics) caractéristique du paramagnétisme du cation.

Dans le cas des complexes paramagnétiques de Ln^{III} (éléments 4*f*), le déplacement chimique total Δ_{TOT} est modélisé par l'équation de Bleaney (équations (a) et (b)) [2]. Il dépend du déplacement chimique paramagnétique induit δ_{para} qui peut être décomposé en deux contributions : un terme de contact δ_{cont} (délocalisation de l'électron *f* sur l'atome donneur du ligand) et un terme dipolaire δ_{dip} (interaction entre le spin électronique et nucléaire à travers l'espace). A partir de ce dernier terme, on peut déduire des informations structurales en utilisant les constantes de Bleaney.

$$\Delta_{TOT} = \delta_{bulk} + \delta_{dia} + \delta_{para} \quad (a)$$

$$\delta_{para} = \delta_{cont} + \delta_{dip} \quad (b)$$

δ_{bulk} et δ_{dia} sont les déplacements chimiques dus au diluant et à la contribution diamagnétique respectivement, δ_{para} est le déplacement chimique paramagnétique induit, δ_{cont} et δ_{dip} sont les termes paramagnétiques de contact et dipolaire respectivement.

Pour les actinides, il a été montré précédemment [3] que les déplacements chimiques ¹H et ¹³C des ligands dans les complexes d'An^{III} sont mal modélisés par la théorie de Bleaney. La détermination de nouvelles constantes de Bleaney, spécifiques aux éléments 5*f*, devrait permettre de valider cette théorie pour les complexes d'An^{III}. Cette détermination nécessite de séparer la contribution de contact de la contribution dipolaire, ce qui est difficile à faire avec les spectres RMN ¹H ou ¹³C. Par contre, la séparation de ces contributions peut se faire avec la RMN de l'¹⁷O, lorsque l'atome d'oxygène du ligand est directement impliqué dans la liaison de coordination [4].

Pour déterminer les constantes de Bleaney caractéristiques des An^{IV} dans le terme de contact, nous nous sommes donc intéressés aux déplacements chimiques paramagnétiques de l'¹⁷O des complexes de la série d'An^{IV} (Th, U, Np, Pu) avec le ligand polyaminocarboxylate cyclique DOTA (Figure).

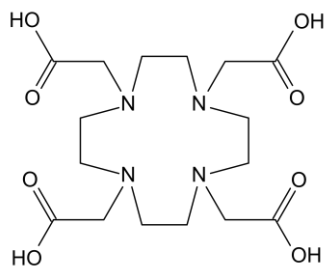


Figure : Formule développée du ligand DOTA.

La chimie des solutions des ions An^{IV} étant sensiblement différente de celle des Ln^{III} , la synthèse des complexes du DOTA a été réalisée en plusieurs étapes : enrichissement en ^{17}O du ligand DOTA, préparation du sel de sodium du DOTA et des sels d' An^{IV} puis réalisation de la synthèse en phase organique. Cette méthode permet de contourner les problèmes de cinétique et les domaines d'existence à différentes acidités en phase aqueuse.

Les complexes du DOTA avec U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} ont été isolés puis caractérisés en phase aqueuse par RMN. La synthèse du complexe de Th^{IV} semble cependant plus difficile et différentes hypothèses sont avancées.

Références

1. Berthon, C. and I. Farnan, *Applications of NMR in nuclear chemistry*, in *Nuclear Magnetic Resonance: Volume 45*. 2016, The Royal Society of Chemistry. p. 96-141.
2. Bleaney, B., *Nuclear magnetic resonance shifts in solution due to lanthanide ions*. *J. Magn. Reson.*, 1972. **8**: p. 91-100.
3. Autillo, M., *Etude du paramagnétisme des actinides en solution*. 2015, Université de Montpellier, ED459.
4. Fusaro, L. and M. Luhmer, *^{17}O NMR Study of Diamagnetic and Paramagnetic Lanthanide(III)-DOTA Complexes in Aqueous Solution*. *Inorganic Chemistry*, 2014. **53**(16): p. 8717-8722.